

Partial English translation of JP Sho 50 (1975)-61431

(11) Publication Number: 50-61431

(43) Date of Publication of Application: May 27, 1975

(21) Application Number: 48-110694

(22) Date of Filing: October 2, 1973

(51) Int. C.: C09D 3/64

C08G 63/70//

C09D 5/00

C09D 5/40

Inventor: Akinobu TAMAKI, et al.

Applicant: Mitsubishi Electric Corporation

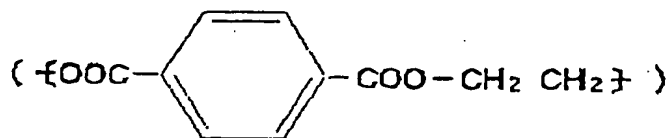
2-3, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo [Japan]

Title of the Invention: A preparation method of a resin composition for  
a powder coating

Claim:

A preparation method of a resin composition for a powder coating which is characterized in that the method has following steps:

obtaining a resin product which is solid state at a room temperature by heating a mixture of polyethylene terephthalate and 0.1-1 mole of a polyhydric alcohol having at least three hydroxyl groups in a molecule based on the following structural unit of the polyethylene terephthalate,



obtaining a resin composition having a melting point of 50-200°C by mixing and melting the resin product with a polybasic carboxylic acid or the anhydride thereof,

and then pulvering the resin composition.



(2000P)

特 許 願 19

昭和 年 月 日  
48.10.2

特許庁長官殿

1. 発明の名称  
ポリエチレンテレフタレート系樹脂組成物の製造法

2. 発明者

住所

〒100 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号  
三菱電機株式会社伊東技術研究所内

氏 名

玉 田 明 信 (ほか1名)

3. 特許出願人

住所

郵便番号 100  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

名 称

(601)三菱電機株式会社  
代表者 進 藤 貞 和

4. 代 理 人

住所

郵便番号 100  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号  
三菱電機株式会社内

氏 名

(6699)井理士 葛 野 信 一

5. 添付書類の目録

(1) 明 細 書	1 通
(2) 図 面	1 通
(3) 委 任 状	1 通
(4) 出願審査請求書	1 通

## 明 細 書

## 1 発明の名称

粉体塗料用樹脂組成物の製造法

## 2 特許請求の範囲

ポリエチレンテレフタレートにその構造単位



中に少なくとも3個の水酸基を有する多価アルコール類0.1～1モルを加え加熱して室温で固体の樹脂生成物を与え、該樹脂生成物に多価カルボン酸またはその酸無水物0.01～0.5モルを溶解混合せしめて融点50～200℃の樹脂組成物を与え、ついで該樹脂組成物を粉末化することを特徴とする粉体塗料用樹脂組成物の製造法。

## 3 発明の詳細な説明

本発明は粉体塗料の製造法に関する。さらに詳しくは、ポリエチレンテレフタレートもしくはポリエチレンテレフタレートの断物を原料とし簡便な製法でかつ安価に強靱でしかも柔軟性に富んだ塗膜を与える熱硬化性ポリエステル系

① 日本国特許庁

## 公開特許公報

①特開昭 50-61431

④公開日 昭50.(1975) 5.27

②特願昭 48-110694

②出願日 昭48.(1973) 10. 2

審査請求 有 (全5頁)

序内整理番号 6790 48

6737 48 7195 45

7045 48

⑤日本分類

24(3)B815.1

24(3)C04

24(3)D22

26(5)D102.1

⑤Int. Cl<sup>2</sup>

C09D 3/64

C08G 63/70

C09D 5/00

C09D 5/40

粉体塗料の製造法に関する。

従来、熱硬化性粉体塗料用樹脂としてはエポキシ系およびポリエステル系硬化性樹脂が最もよく用いられおり、これらの樹脂粉末は流動浸漬法、静電粉体塗装法、溶射法、吹付け塗装法などの粉体塗装法により塗装されている。しかしながら、従来の粉体塗料用熱硬化性ポリエステル樹脂粉末としては、多価アルコールと多価カルボン酸またはその酸無水物との縮合反応によりえられる室温で固体の樹脂が一般的なものであるが、前記縮合反応には高度の技術が要求されかつ反応に長時間を要するなどの欠点がある。

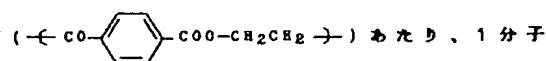
一方、熱可塑性ポリエステル樹脂としてのポリエチレンテレフタレートはポリエステル繊維、フィルム、成形材料などの多岐の用途にわたり多量に生産されている。またこのポリエチレンテレフタレートの製造工程および繊維、フィルム、成形材料などの成形工程においては多量の断物が発生する。そこで本発明は、これら

ポリエチレンテレフタレートおよびその異物が安価に入手できることから、これらを熱硬化性樹脂に変性することによつて熱硬化性の粉体塗料用ポリエステル樹脂粉末を容易かつ安価に製造できるとの着眼点にたつて種々研究を重ねた結果、ポリエチレンテレフタレートに1分子中に少なくとも3個の水酸基を有する多価アルコール類を加えて加熱することにより短時間で融点50~200℃の固体樹脂がえられ、このものが粉体塗料用樹脂として有用であることを見出した。

しかしながら前記樹脂生成物は硬化処理に高温長時間を要するため必ずしも満足すべきものではなく、このためさらに鋭意研究を重ねた結果、前記樹脂生成物に多価カルボン酸またはその酸無水物を添加することにより前記欠点が解消されてきわめてすぐれた粉体塗料用樹脂組成物がえられるという新たな事実を見出し、本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明はポリエチレンテレフタレ

ートにその構造単位



中に少なくとも3個の水酸基を有する多価アルコール類0.1~1.0モル、望ましくは0.3~0.7モルを加え加熱して室温で固体の樹脂生成物を与え、該樹脂生成物に多価カルボン酸またはその酸無水物0.01~0.5モル、望ましくは0.05~0.3モルを溶解混合せしめて融点50~200℃の樹脂組成物を与え、これを粉末化することと特徴とする粉体塗料用樹脂組成物の製造法に関する。ここで樹脂の融点は熱板法により測定したものであり、コフラーベンケ(西鉄コフラー社製温度検測熱板)上に試料をのせ試料が直ちに融ける温度を示すものである(以下同様)。

本発明に用いるポリエチレンテレフタレートはチップ状、塊状、フィルム状などその形状のいかんを問はずいずれも用いることができる。またポリエチレンテレフタレートの製造工程およびこれを織造、フィルム、成形品に加工する

はあにける異物も同様用いることができる。

本発明で用いる1分子中に少なくとも3個の水酸基を有する多価アルコール類としてはグリセリン、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアメレート、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1,3,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトールなどが単独または混合して適宜用いられる。かかる多価アルコール類の使用量はポリエチレンテレフタレート1モル(本明細書においてはポリエチレンテレフタレートの構造単位あたりの分子量(192)をポリエチレンテレフタレートの1モルとする)に対して0.1~1モル、望ましくは0.3~0.7モルの割合が好適である。多価アルコール類の使用量が0.1モル未満では樹脂生成物の融点が高くなりすぎ、一方1.0モルを超えるとゲル化のおそれがあるとともにえられた粉体塗料の塗膜が脆くなる傾向があり好ましくない。

本発明において用いる多価カルボン酸およびその酸無水物としてはアジピン酸、フマル酸、

イソフタル酸、フタル酸およびその無水物、イタコン酸およびその無水物、トリメリット酸およびその無水物、テトラヒドロフタル酸およびその無水物、ヘキサヒドロフタル酸およびその無水物、ドデセニルコハク酸無水物、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸およびその無水物、ナジック酸およびその無水物、コハク酸およびその無水物、ピロメリット酸およびその無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸およびその無水物、クロレンジック酸およびその無水物などが単独または混合して適宜用いられる。これら多価カルボン酸または酸無水物の使用量はポリエチレンテレフタレート1モルに対して0.01~0.5モル、望ましくは0.05~0.3モルの割合で好適に用いられる。多価カルボン酸または酸無水物の使用量が0.01モル未満ではえられた粉体塗料の硬化処理に長時間を要し、一方0.5モルを超えると塗膜の物性が低下するので好ましくない。

しかして本発明の方法においては、まずポリ

エチレンテレフタレートに多価アルコール類を前記 定の割合で加え 200～300℃の温度で加熱して樹脂生成物の融点が 50～200℃、或ましくは 70～150℃になるまで反応を続ける。樹脂生成物の融点が 50℃未満ではつぎの工程で多価カルボン酸またはその無水物を溶解混合したもので、すなわち本発明の樹脂組成物の融点が 50℃未満となり、一方 200℃を超えたとつぎの工程で多価カルボン酸またはその無水物を溶解混合するのにゲル化のおそれがあるので好ましくない。かかる融点の樹脂生成物をうるのに要する反応時間は大体 2～4 時間程度である。

つぎにこの樹脂生成物に多価カルボン酸またはその無水物を前記特定の割合で加え 100～200℃の温度で溶解混合して樹脂組成物をうる。えられた樹脂組成物はその融点が 50～200℃の範囲にあることが必要である。融点が 50℃未満においては粉砕時または粉砕したものの貯蔵時に部分的に凝固してブロック状となり粉体としての流動性がなくなり、一方 200℃を超えると硬

化処理に高温を要するので好ましくない。

つぎにこの樹脂組成物をハンマーミル、ボールミルなどの適当な粉砕手段によつて 60メッシュ程度より細かく粉砕して粉体造粒とする。

本発明の粉体造粒には必要に応じて充量剤、粘度調節材、着色材、その他の変性剤などを加えてもよい。

しかして本発明の方法においては、安価なポリエチレンテレフタレート为原料として簡単な製造法で粉体造粒用樹脂組成物がえられ、しかもえられた樹脂組成物は短時間の硬化処理で硬度、耐衝撃性、可塑性などの物性のすぐれた造膜を与えるものであり、産業上きわめて有用である。

つぎに実施例をあげて本発明の方法を説明する。

#### 実施例 1

温度計、攪拌器のついた反応缶にチップ状ポリエチレンテレフタレート（三興化成工業製）1モルとグリセリン 0.3モルを仕込み、260～

280℃で加熱攪拌した。2時間反応して内容物の融点が 70℃になつた時点で缶の温度を 200℃まで下げ、トリメリット酸無水物 0.1モルを添加した。短時間混合したのち直ちに内容物を缶より取出し自然放冷した。えられた樹脂組成物の融点は 80℃であつた。

この樹脂組成物 100g にアエロジル 300（日本アエロジル製）2g を加えハンマーミルついでボールミルで粉末化し 100メッシュ通過の粉末をえた。この粉末を静電粉末造粒法にて銅板に造粒し 200℃で 1時間加熱して厚さ約 80μの造膜をえた。

#### 実施例 2

実施例 1 と同様の缶にてポリエチレンテレフタレート 1モルとトリメチロールプロパン 0.7モルを 260～280℃で 3時間加熱攪拌し、内容物の融点が 120℃になつた時点で缶の温度を 200℃まで下げトリメリット酸無水物 0.1モルを添加し、混合後直ちに缶より取出して自然放冷した。えられた樹脂組成物の融点は 130℃であつた。

た。

この樹脂組成物を用い実施例 1 と同様にして造膜をえた。

#### 実施例 3

実施例 1 と同様の缶にてポリエチレンテレフタレートの廃物 1モルとグリセリン 0.5モルを 260～280℃で 3時間加熱攪拌し内容物の融点が 100℃になつた時点で缶の温度を 140℃まで下げヘキサヒドロフタル酸無水物 0.5モルを添加し、混合後直ちに内容物を缶より取出し自然放冷した。えられた樹脂組成物の融点は 60℃であつた。

この樹脂組成物を用い実施例 1 と同様にして造膜をえた。

#### 実施例 4

実施例 1 と同様の缶にてポリエチレンテレフタレートの廃物 1モルとグリセリン 0.5モルを 260～280℃で 4時間加熱攪拌し内容物の融点が 80℃になつた時点で缶の温度を 140℃まで下げピロメリット酸無水物 0.1モルとアリピン酸

特開 昭50-61431(4)

0.1モルを添加し、混合後直ちに内容 を缶より取出して自然放冷した。えられた樹脂組成物の融点は80℃であつた。

この樹脂組成物を用い実施例1と同様にして塗膜をえた。

前記各実施例でえられた塗膜につき硬度、耐衝撃性および可撓性を調べた。結果を次表に示す。なお硬度は鉛筆硬度法で、所定の硬度の鉛筆の芯を塗膜に押しつけ、塗膜にヤズ、へこみの発生しない鉛筆硬度で示した。

耐衝撃性はデュボンス式落下法によつた。打心直径6mm、荷重500g、の条件で50mmの高さから塗膜上に落下させ、そのときの塗膜の割れ、割れの発生を肉眼でしらべ、異常のない場合は50mm以上として示した。

可撓性はマンドレル折曲げ試験法によつた。塗膜を所定のマンドレルに押しつけ、そのまわりに180度折り曲げ、塗膜に割れ、割れの発生しないとき(発生直前)のマンドレルの最小直径で示した。

実施例	硬 度 (鉛筆硬度法)	耐 衝 撃 性 (デュボンス式落下法) (mm)	可 撓 性 (マンドレル法) (mm)
1	2H	> 50	< 2
2	3H	> 50	3
3	3H	> 50	2~3
4	3H	> 50	2

上表より明らかなごとく、本発明の方法によりえられた粉体塗料用樹脂組成物は硬度が高く、しかも耐衝撃性ならびに可撓性のすぐれた塗膜を与えることがわかる。

代理人 葛 野 信 一

#### 6. 前記以外の発明者

住 所

〒100 東京都千代田区千代田  
三菱電機株式会社生産技術研究所内

氏 名

三 谷 信 一

手 続 補 正 書 (自発)

昭和 48 年 月 2 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示 特願昭48-110694

2. 発明の名称

粉体塗料用樹脂組成物の製造法

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所  
名 称 (601)

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号  
三菱電機株式会社  
代表者 進 藤 貞 和

4. 代 理 人

住 所  
氏 名(6699)

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号  
三菱電機株式会社内  
弁理士 葛 野 信 一



## 訂正された特許請求の範囲

## 5 訂正の対価

本件図面に添付した明細書の「特許請求の範囲」および「発明の詳細な説明」の欄

## 6 訂正の内容

- (1) 本題明細書の「特許請求の範囲」を別紙のとおり訂正する。


- (2) 同 4 頁 2 行 (  $\text{—CO—}$    $\text{—COO—CH}_2\text{CH}_2\text{—}$  ) を (  $\text{—OOC—}$    $\text{—COO—CH}_2\text{CH}_2\text{—}$  ) と訂正する。

- (3) 同 4 頁 1 2 行「ベンケ」を「ベンチ」と訂正する。

## 7 添付図面の目録

- (1) 訂正された特許請求の範囲

1 添

「ポリエチレンテレフタレートにその前遊基位  
(  $\text{—OOC—}$    $\text{—COO—CH}_2\text{CH}_2\text{—}$  ) あり、1 分子

中に少なくとも 3 個の水酸基を有する多価アルコール 0.1 ～ 1 モルを加え加熱して室温で固体の樹脂生成物を与え、該樹脂生成物に多価カルボン酸またはその酸酐水物 0.01 ～ 0.5 モルを溶解混合せしめて融点 50 ～ 200 ℃ の樹脂組成物を与え、ついで該樹脂組成物を粉末化することを特徴とする粉体塗料用樹脂組成物の製造法。」